

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-186208

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

C08L 81/02
C08K 3/00
C08K 7/04
F21S 8/10
// (C08L 81/02
C08L 83:04)

(21)Application number : 10-362571

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1998

(72)Inventor : NAGATOSHI KIKUO
IGA TORU
SUZUKI SHIGEMASA

(54) POLY(ARYLENE SULFIDE) RESIN COMPOSITION AND MIRROR- SURFACED ARTICLE, LAMP REFLECTOR, THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a poly(arylene sulfide) resin composition which to need, a high rigidity, and an excellent releasability and gives a good surface- smoothness to the molding thereof, and lamp reflectors therefrom having excellent image clarity.

SOLUTION: A poly(arylene sulfide) resin composition comprises 100 pts.wt. of (A) a poly(arylene sulfide) resin, 20-250 pts.wt. of (B) an inorganic filler, 0-50 pts.wt. of (C) a whisker, and 0.1-5 pts.wt. of (D) a silicone oil. (But, a sum total of components (B) and (C) is less than 250 pts.wt.) A mirror-surfaced molded article is obtained by molding the resin composition and forming a metal film on the surface. A lamp reflector is formed from such an article.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186208

(P2000-186208A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 81/02		C 0 8 L 81/02	3 K 0 4 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
	7/04		
F 2 1 S 8/10		F 2 1 M 3/02	E
// (C 0 8 L 81/02			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-362571

(22) 出願日 平成10年12月21日(1998.12.21)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 永利 喜久男

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 伊賀 徹

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 鈴木 繁正

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びそれからなる鏡面体・ランプリフレクター

(57) 【要約】

【課題】 必要に応じて高剛性を有し、離型性に優れ、その成形体に高い表面平滑性を示すポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びそれからなる写像性に優れたランプリフレクター類を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部、(B) 無機充填剤20～250重量部、(C) ウィスカー0～50重量部、(D) シリコンオイル0.1～5重量部からなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物(ただし、(B)成分と(C)成分の合計が250重量部を超えない)であって、それを成形して表面に金属膜を形成した鏡面成形体及びそれからなるランプリフレクター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部、(B) 無機充填剤20～250重量部、(C) ウィスカー0～50重量部、(D) シリコンオイル0.1～5重量部からなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。ただし、(B)成分と(C)成分の合計が250重量部を超えない。

【請求項2】 (B)成分が体積平均粒子径4 μ m以下の粉体状無機充填剤であり、(C)成分が繊維径7 μ m以下のウィスカーである請求項1記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項3】 (B)成分の無機充填剤が炭酸カルシウムである請求項1又は2記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項4】 (C)成分のウィスカーがホウ酸アルミニウムウィスカーである請求項1～3のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項5】 (D)成分のシリコンオイルがメチルフェニルシリコンである請求項1～4のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形して、表面に金属膜を形成した鏡面成形体。

【請求項7】 請求項6記載の鏡面成形体からなるランプリフレクター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びそれを成形し、表面に金属膜を形成したランプリフレクターに関するものである。詳しくは、離型性に優れ、その成形体が高い表面平滑性を示すポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びその成形体に金属膜を形成した写像性（表面に写る像の鮮明さ）に優れたランプリフレクター（ランプの反射板）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自動車ヘッドランプ等のランプリフレクター用成形材料として、従来、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル等の熱硬化性樹脂が使用されてきたが、表面平滑性を向上させるために樹脂塗料によるアンダーコートを必須としていたことから製造工程が長く、複雑化しており、その簡略化をはかる検討と、加えてリサイクル等の環境問題から熱可塑性樹脂への変更検討が併せて推進されてきた。

【0003】 その一つとして、ポリアリーレンスルフィドが採り上げられ、いくつかの提案がされてきた。例えば表面平滑性を維持し、剛性を持たせるために特定の粒径を有する炭酸カルシウムやウィスカー類を配合してポリアリーレンスルフィド樹脂組成物とするものである。

（特開平7-188555号公報、特開平8-4134

1号公報、特開平9-251806号公報、特開平10-237302号公報など）しかし、鏡面金型を用いた場合の離型性は、充分でなく、成形品の表面平滑性を確保し、安定して連続生産する上で支障があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、離型性に優れ、その成形体が高い表面平滑性を示すポリアリーレンスルフィド樹脂組成物及びそれからなる写像性に優れたランプリフレクターを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、以下に示す内容を要旨とする本発明を完成させた。

〔1〕 (A) ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部、(B) 無機充填剤20～250重量部、(C) ウィスカー0～50重量部、(D) シリコンオイル0.1～5重量部からなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。ただし、(B)成分と(C)成分の合計が250重量部を超えない。

〔2〕 (B)成分が体積平均粒子径4 μ m以下の粉体状無機充填剤であり、(C)成分が繊維径7 μ m以下のウィスカーである上記〔1〕記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

〔3〕 (B)成分の無機充填剤が炭酸カルシウムである上記〔1〕又は〔2〕記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

〔4〕 (C)成分のウィスカーがホウ酸アルミニウムウィスカーである上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

〔5〕 (D)成分のシリコンオイルがメチルフェニルシリコンである上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

〔6〕 上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形して、表面に金属膜を形成した鏡面成形体。

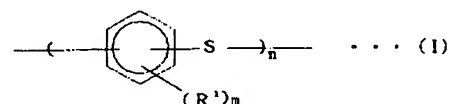
〔7〕 上記〔6〕記載の鏡面成形体からなるランプリフレクター。

【0006】

【発明の実施の形態】 【ポリアリーレンスルフィド樹脂】 本発明に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂は、構造式〔-Ar-S-〕（ただし、Arはアリーレン基、Sはイオウである）を基本とする重合体で、その代表的例は、下記化学式(I)

【0007】

【化1】



【0008】(式中、 R^1 は炭素数6以下のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、カルボキシ基もしくはその金属塩、ニトロ基、及びフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子から選ばれる置換基であり、 m は0~4の整数である。 n は平均重合度を示し、1.3~30の範囲である。)で示される繰り返し単位を70モル%以上、より好ましくは80モル%以上含有するポリアリーレンスルフィド樹脂(PASと略称)である。当該繰り返し単位が70モル%未満だと結晶性ポリマーとしての特徴である本来の結晶成分が少なく、機械的強度が不充分となる場合がある。

【0009】PASは一般にその製法により、実質的に直鎖状のものと分岐や架橋構造を有する分子構造のものが知られているが、本発明に用いるPASは、そのいずれでもよい。また、単重合体のほか共重合体も用いることができる。その共重合構成単位として、メタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、 p 、 p' -ジフェニレンケトンスルフィド単位、 p 、 p' -ジフェニレンスルホンスルフィド、 p 、 p' -ビフェニレンスルフィド単位、 p 、 p' -ジフェニレンメチレンスルフィド単位、 p 、 p' -ジフェニレンメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位などが挙げられる。

【0010】本発明に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂は、公知の方法で製造することができる。例えばジハロ芳香族化合物と硫黄源とを有機極性溶媒中で、重縮合反応させ、洗浄、乾燥して得ることが出来る。本発明に用いるPASとしては、樹脂温度300℃、せん断速度200sec⁻¹における熔融粘度が好ましくは50~2000Pa・sec、より好ましくは60~1000Pa・secであるものを用いる。

【0011】50Pa・secより小さければ、機械的強度が低下する場合があり、2000Pa・secより大きいと無機充填剤やウイスキー等の第二、第三の成分を配合した際、流動性が悪くなり、フローマークが発生し、良好な成形品が得られないことがある。

【0012】〔無機充填剤〕本発明の樹脂組成物において用いる無機充填剤は、その種類を特に問わないが平均粒子径が4μm以下で、かつ粒状、粉末状、鱗片状等のいわゆる粉体状無機充填剤が好ましい。成形品の表面平滑性を発現するのに好適だからである。その粉体状無機充填剤の具体例を挙げれば、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、燐酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、燐酸マグネシウム、タルク、マイカ、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、カオリン、ベントナイト、モンモリロナイト、クレー、グラファイト、カーボンブラック、ガラスビーズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化珪素、ハイドロタルサイト、水酸化アルミニウム等である。これらの中にあって、特に炭酸カルシウムが、品質が安定して容易に入手可能であるから好まし

い。

【0013】なお、平均粒子径が4μm以下であるものが好ましく、4μmを超えると成形品の表面平滑性を十分に確保することが困難となり、その結果、成形品の金属膜を形成した鏡面品の写像性が低下する場合がある。ここで用いる平均粒子径の測定方法は、レーザースキャン分析法により、GALA I社製の粒径分布アナライザーCIS-1にて測定し、体積平均粒子径で示した。また、写像性については後述する。

【0014】〔ウイスキー〕本発明の樹脂組成物において用いるウイスキーは、その種類を特に問わないが繊維径が10μm以下であるものが好ましく、10μmを超えると成形品の表面平滑性を十分に確保することが困難となり、その結果、成形品の金属膜を形成した鏡面品の写像性が低下する場合がある。

【0015】本発明に用いるウイスキーの具体例を挙げれば、チタン酸カリウムウイスキー、硼酸アルミニウムウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、珪酸カルシウムウイスキー(ワラストナイト)、珪酸カルシウムウイスキー(ゾノトライト)、炭化珪素ウイスキー、窒化珪素ウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー、アルミナウイスキー、グラファイトウイスキー等が挙げられる。これらの中でも特に硼酸アルミニウムウイスキーがよい。なお、ウイスキーの繊維径の測定方法は、顕微鏡法によった。

【0016】〔シリコンオイル〕本発明の樹脂組成物に用いるシリコンオイルは、その性状等を特に問わないが好ましくは粘度15~700センチストークス(CS)のメチルフェニルシリコンオイルがよい。粘度が700CSを超えると分散不良を呈し、表面にブリードする場合があるし、粘度が15CSより小さいと揮発分が多く、成形時にガスが発生する場合がある。なお、メチルフェニルシリコンオイルは耐熱性に優れ、高温(300~350℃)で射出成形しても分解する恐れもなく安定した離型効果を維持することが出来る。

【0017】〔配合〕本発明の樹脂組成物は、(A)ポリアリーレンスルフィド樹脂100重量部、(B)無機充填剤20~250重量部、好ましくは50~200重量部、(C)ウイスキー0~50重量部、好ましくは0~35重量部、(D)シリコンオイル0.1~5重量部、好ましくは0.3~3重量部からなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物である。ただし、(B)成分と(C)成分の合計が250重量部を超えない。

【0018】(B)成分の無機充填剤は、20重量より少なければ材料強度、特に剛性が不充分となり、250重量部を超えると成形品の表面平滑性を十分に確保することが困難となり、その結果、成形品の金属膜を形成した鏡面品の写像性が低下する。また、(C)成分のウイスキーは剛性を高める機能があり、必要に応じて配合すればよいが50重量部を超えると成形品の表面平滑性を十分に確保することが困難となり、その結果、成形品の

金属膜を形成した鏡面品の写像性が低下する。なお、

(B)成分と(C)成分の合計が250重量部を超えると前記同様に写像性が低下する。更に、(D)成分のシリコンオイルは0.1重量部より少なければ離型性が不充分となり、5重量部より多いと表面にブリードして鏡面性が阻害される。

【0019】そのほか必要に応じてシランカップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤、導電性付与剤、着色剤、顔料等各種の添加剤を配合し、リボンタンブラー、ヘンシェルミキサー、バンバリミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュウ押出機等により混練することができる。混練温度は、通常280～320℃が適当である。

【0020】〔用途〕本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、射出成形すると表面平滑性に優れた成形品が得られることから、その成形品の表面に金属膜を形成して鏡面体とすることができる。

【0021】すなわち、曲げ弾性率が4GPa以上あり、離型性がよく、かつ写像性が95%以上である表面に金属膜を形成したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物からなる鏡面成形体を得ることができる。従って、これらの特徴に加え、耐熱性にもすぐれることから特に各種ランプリフレクターに好適に用いることができる。前記したポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を使って、曲げ弾性率、離型性、写像性を評価する方法は、以下の通りである。

①曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して測定する。

②離型性

平板成形品が金型から離れる時の様子及び表面状態を目視で判定した。

○：型離れがスムーズで且つ表面に付着痕等の異常がない。

×：型離れがスムーズでなく、または表面に付着痕が見られる。

【0022】③写像性

平板にアルミを真空蒸着(約100nm厚み)し、スガ試験機(株)製写像性試験機(型式ICM-1)にて測定した。測定原理は、光源の反射像が反射板の反射性能によって拡散した像(鏡面反射像より大きなボンヤリした像)が見えるので、光学スリット(一定の格子縞のパターンで作成)を介して観測される受光量の大小(像が拡散すれば、格子で遮られる光量が多い)で、鏡面との相対値(C値)で評価する。すなわち、光源の入射角が45度になるように試験片をセットし、その反射角45度の方向に直角に光学スリット(光学くし巾が1.0mm品を採用する)をセットする。更にその先に受光器をセットして、光学スリット上に光源の像を写しだし、スリットをセット方向に移動して、スリットを介して受光器に感知する最小の光量を最大反射率Mとし、最大の

光量を最小反射率mとして、

$$\text{写像性 (C値)} = (M-m) / (M+m) \times 100 (\%)$$

で表す。

【0023】

【実施例】本発明について、更に、実施例を用いて詳細に説明する。

【実施例1～14、比較例1～3】下記成分を表1～表4の上段に示す配合比率で、ヘンシェルミキサーを用いて均一に混合した後、二軸押出機(東芝機械製 TEM 35B)を用い、300～350℃で溶融混練し、ペレットを製造した。

【0024】次いで、得られたペレットを用いて50t射出成形機(日本製鋼所製 J50E-P)に鏡面仕上げの平板用金型(平板サイズ:80×80×厚さ2mm)を取り付けて、シリンドー温度280～330℃、ノズル温度310～330℃、金型温度130～135℃に設定して、射出成形品を得た。上記成形試験片を用い、前記した試験方法により、曲げ弾性率、離型性及び写像性を測定し、評価した。その結果を表1～表4の下段に示した。

【0025】実施例で用いる樹脂組成物の成分は、以下の通りである。

〔ポリアリーレンスルフィド樹脂〕

PPS-1：溶融粘度300ポイズ(300℃)ポリフェニレンサルファイド(株)トーブレン製 セミリニア型 T1)

PPS-2：溶融粘度1000ポイズ(300℃)ポリフェニレンサルファイド(株)トーブレン製 セミリニア型 T3)

〔溶融粘度〕キャピログラフ(東洋精機(株)製)を用い、樹脂温度300℃でせん断速度200sec⁻¹の条件下で溶融粘度(ポイズ)を測定した。

【0026】〔粒状無機充填剤〕

炭酸カルシウム-1：ブリリアント1500(白石工業(株)製)平均粒径1.2μm

炭酸カルシウム-2：SL2200(竹原化学工業(株)製)平均粒径3.5μm

炭酸カルシウム-3：SL1500(竹原化学工業(株)製)平均粒径4.8μm

炭酸カルシウム-4：P-30(白石工業(株)製)平均粒径5.4μm

カオリンクレー : アイスキャップK(焼成)(白石工業(株)製)平均粒径1.0μm

シリカ : アドマファインSO-C5
(株)アドマテックス製)平均粒径1.6μm

【0027】〔ウイスキー〕

ウイスキー-1：ケイ酸カルシウムウイスキー(NYC O社製 NYGLOS)繊維径1～7μm L/D5～20

ウイスキー-2：ホウ酸アルミニウムウイスキー（四国化成工業社製 アルボレックスYS2A）繊維径0.5～1 μ m L/D10～60

【0028】〔シリコンオイル〕

シリコンオイル-1：メチルフェニルシリコンオイル（日本ユニカー（株）製 NUCシリコン FZ2

09）粘度15CS（25℃）

シリコンオイル-2：メチルフェニルシリコンオイル（日本ユニカー（株）製 NUCシリコン FZ197）粘度400CS（25℃）

【0029】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
PPS-1	100	100	100	100	100	100	100
炭酸ナトリウム-1	100						
炭酸ナトリウム-2		100	35	200			100
炭酸ナトリウム-3					100		
炭酸ナトリウム-4						100	
シリコンオイル-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
曲げ弾性率 (GPa)	8.7	8.6	5.8	12.3	8.6	8.6	8.6
離型性	○	○	○	○	○	○	×
写像性(%)	98	97	98	96	94	92	96

【0030】

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例2
PPS-1	100	100	100	100
炭酸ナトリウム-2	100	100	100	100
シリコンオイル-1	1	0.3		0.05
シリコンオイル-2			0.5	
曲げ弾性率 (GPa)	8.5	8.6	8.6	8.6
離型性	○	○	○	×
写像性(%)	98	98	98	96

【0031】

【表3】

	実施例10	実施例11	実施例12
PPS-1		100	100
PPS-2	100		
炭酸カルシウム-2	100		
カオリン		125	
シリカ			150
シリコンオイル-1	0.5	0.5	0.5
曲げ弾性率 (GPa)	8.7	9.3	10.5
離型性	○	○	○
写像性(%)	98	97	97

【0033】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、曲げ弾性率が低いものから高いものまで得られ、離型性に優れ、その成形体に高い表面平滑性を示すポリアリーレンスルフィド樹脂組成物である。更に、その成形体に金属膜を形成すると優れた写像性を示し、特にランプリフレクター類に好適である。

【0032】

【表4】

	実施例13	実施例14	比較例3
PPS-1	100	100	100
炭酸カルシウム-2	110	140	110
カオリン-1	40		40
カオリン-2		10	
シリコンオイル-1	0.5	0.5	
曲げ弾性率 (GPa)	13.7	12.3	13.6
離型性	○	○	×
写像性(%)	96	96	95

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

C 08 L 83:04)

識別記号

F I

テマコード (参考)

Fターム(参考) 3K042 AA08 AB01 AB04 BB01
4J002 CN011 CP032 DA026 DA027
DA036 DE076 DE096 DE107
DE136 DE137 DE146 DE236
DE237 DE286 DG046 DH046
DJ006 DJ007 DJ016 DJ036
DJ046 DJ056 DK007 DL006
FA067 FA086 FD016 FD017
GP00